

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-253200  
(P2003-253200A)

(43) 公開日 平成15年9月10日 (2003.9.10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup> C 0 9 D 1/5/04 5/02	識別記号	F I C 0 9 D 175/04 5/02	テーマコード* (参考) 4 J 0 3 8
---	------	-------------------------------	---------------------------

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2002-53034(P2002-53034)

(22) 出願日 平成14年2月28日 (2002.2.28)

(71) 出願人 000230135  
日本ポリウレタン工業株式会社  
東京都港区芝四丁目1番23号

(72) 発明者 東久保 一郎  
神奈川県横浜市港北区綱島東3-5-37

(72) 発明者 菅野 晶  
神奈川県横浜市戸塚区品濃町562-10

(72) 発明者 森島 剛  
神奈川県横浜市戸塚区品濃町562-10

(72) 発明者 笹原 俊昭  
神奈川県横浜市瀬谷区本郷3-34-27

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性一液コーティング剤及びそれを用いたコーティング方法

(57) 【要約】

【課題】 貯蔵安定性に優れ、環境に配慮して安全であり、短時間で基材への密着性が発現し、良好な被膜外観を有する水性一液コーティング剤、及び作業性に優れたコーティング方法を提供する。

【解決手段】 シランカップリング剤で変性した有機ポリイソシアネートの遊離イソシアネートの一部をブロック剤にて封鎖した部分ブロックイソシアネートを水に分散させて、又はシランカップリング剤構造を有する水性樹脂エマルジョンに部分ブロックイソシアネートを分散させて、イソシアネート基と水を実質的に遊離イソシアネート基が存在しなくなるまで反応させて得られ、かつ実質的に遊離のイソシアネート基を有さない一液熱硬化性水性樹脂エマルジョンを含有することを特徴とする水性一液コーティング剤、及び前記水性一液コーティング剤を、80℃未満で基材に塗布した後、100～300℃で熱硬化させること、を特徴とするコーティング方法により解決する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも有機ジイソシアネートとイソシアネート反応性基を有するシランカップリング剤を用いて、イソシアネート基とイソシアネート反応性基を直接的に反応させて得られる有機ポリイソシアネートの遊離イソシアネート基の一部をブロック剤により封鎖して得られた部分ブロックイソシアネートを水に分散させて、イソシアネート基と水を実質的に遊離イソシアネート基が存在しなくなるまで反応させて得られ、かつ実質的に遊離イソシアネート基を有しない一液熱硬化性樹脂エマルジョンを含有すること、を特徴とする水性一液コーティング剤。

【請求項2】 少なくとも有機ジイソシアネートとイソシアネート基を有するシランカップリング剤を用いて、イソシアネート基間を直接的又は間接的に反応させて得られる有機ポリイソシアネートの遊離イソシアネート基の一部をブロック剤により封鎖して得られた部分ブロックイソシアネートを水に分散させて、イソシアネート基と水を実質的に遊離イソシアネート基が存在しなくなるまで反応させて得られ、かつ実質的に遊離イソシアネート基を有しない一液熱硬化性樹脂エマルジョンを含有すること、を特徴とする水性一液コーティング剤。

【請求項3】 有機ポリイソシアネートの遊離イソシアネート基の一部をブロック剤により封鎖して得られた部分ブロックイソシアネートとイソシアネート基を有するシランカップリング剤を混合してから水に分散させて、イソシアネート基と水を実質的に遊離イソシアネート基が存在しなくなるまで反応させて得られ、かつ実質的に遊離イソシアネート基を有さない一液熱硬化性水性樹脂エマルジョンを含有すること、を特徴とする水性一液コーティング剤。

【請求項4】 シランカップリング剤を分子骨格に導入した水性樹脂エマルジョンに有機ポリイソシアネートの遊離イソシアネート基の一部をブロック剤により封鎖して得られた部分ブロックイソシアネートを分散させて、イソシアネート基と水を実質的に遊離イソシアネート基が存在しなくなるまで反応させて得られ、かつ実質的に遊離イソシアネート基を有さない一液熱硬化性水性樹脂エマルジョンを含有すること、を特徴とする水性一液コーティング剤。

【請求項5】 有機ポリイソシアネートが自己乳化性ポリイソシアネートであること、を特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の水性一液コーティング剤。

【請求項6】 請求項1から5のいずれか1項に記載の水性一液コーティング剤を、80℃未満で基材に塗布した後、100～300℃で熱硬化させること、を特徴とするコーティング方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性一液コーティ

ング剤及びそれを用いたコーティング方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】有機溶剤を多く含有するコーティング剤は、人体への悪影響、爆発火災等の安全衛生上の問題、また、大気汚染等の公害問題を有する。そこで、これらの問題点を改善するため、近年水性システム開発が活発に行われている。一方、ウレタン系コーティング剤は、様々な基材に対して良好な密着性を示す。そこで、ウレタン系コーティング剤の水性化の検討がなされている。

【0003】しかしながら、イソシアネート基は水との反応性が高いため、水性化したウレタン系コーティング剤は、貯蔵安定性に欠けるものとなりやすい。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、貯蔵安定性に優れ、環境に配慮して安全であり、短時間で基材への密着性が発現し、良好な被膜特性を有する水性一液コーティング剤、及び作業性に優れたコーティング方法を提供することを目的とする。

【0005】本発明者等は鋭意検討した結果、特定の水分散体を用いた水性一液コーティング剤が、前記課題を解決することを見いだし、本発明を完成させるに至った。

【0006】すなわち本発明は、以下の(1)～(6)に示されるものである。

(1) 少なくとも有機ジイソシアネートとイソシアネート反応性基を有するシランカップリング剤を用いて、イソシアネート基とイソシアネート反応性基を直接的に反応させて得られる有機ポリイソシアネートの遊離イソシアネート基の一部をブロック剤により封鎖して得られた部分ブロックイソシアネートを水に分散させて、イソシアネート基と水を実質的に遊離イソシアネート基が存在しなくなるまで反応させて得られ、かつ実質的に遊離イソシアネート基を有しない一液熱硬化性樹脂エマルジョンを含有すること、を特徴とする水性一液コーティング剤。

【0007】(2) 少なくとも有機ジイソシアネートとイソシアネート基を有するシランカップリング剤を用いて、イソシアネート基間を直接的又は間接的に反応させて得られる有機ポリイソシアネートの遊離イソシアネート基の一部をブロック剤により封鎖して得られた部分ブロックイソシアネートを水に分散させて、イソシアネート基と水を実質的に遊離イソシアネート基が存在しなくなるまで反応させて得られ、かつ実質的に遊離イソシアネート基を有しない一液熱硬化性樹脂エマルジョンを含有すること、を特徴とする水性一液コーティング剤。

【0008】(3) 有機ポリイソシアネートの遊離イソシアネート基の一部をブロック剤により封鎖して得られた部分ブロックイソシアネートとイソシアネート基を有するシランカップリング剤を混合してから水に分散させて、イソシアネート基と水を実質的に遊離イソシアネー

ト基が存在しなくなるまで反応させて得られ、かつ実質的に遊離イソシアネート基を有さない一液熱硬化性水性樹脂エマルジョンを含有すること、を特徴とする水性一液コーティング剤。

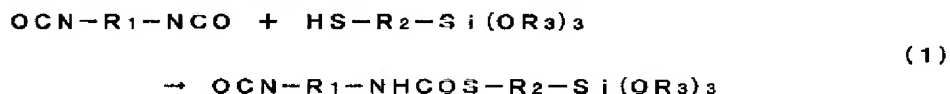
【0009】(4) シランカップリング剤を分子骨格に導入した水性樹脂エマルジョンに有機ポリイソシアネートの遊離イソシアネート基の一部をブロック剤により封鎖して得られた部分ブロックイソシアネートを分散させて、イソシアネート基と水を実質的に遊離イソシアネート基が存在しなくなるまで反応させて得られ、かつ実質的に遊離イソシアネート基を有さない一液熱硬化性水性樹脂エマルジョンを含有すること、を特徴とする水性一液コーティング剤。

【0010】(5) 有機ポリイソシアネートが自己乳化性ポリイソシアネートであること、を特徴とする前記(1)～(4)の水性一液コーティング剤。

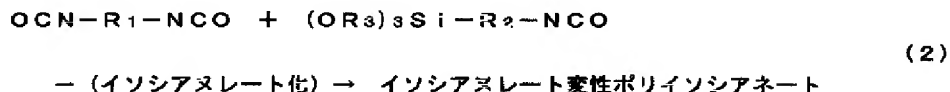
【0011】(6) 前記(1)～(5)の水性一液コーティング剤を、80℃未満で基材に塗布した後、100～300℃で熱硬化させること、を特徴とするコーティング方法。

【0012】

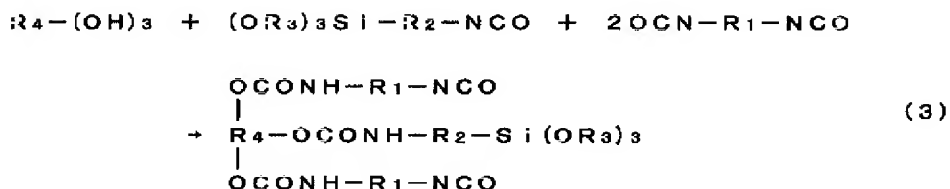
【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。本発明の水性一液コーティング剤は、部分ブロッ



【化2】



【化3】



(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は2価の炭化水素基を示し、R<sub>3</sub>は1価の炭化水素基を示し、R<sub>4</sub>は3価の炭化水素基を示す。)

【0015】すなわち、式(1)、(2)の場合は、仲立ちする化合物の存在なく「直接的」に有機ジイソシアネートとシランカップリング剤が反応していることになる。式(3)の場合は、仲立ちする化合物を介して「間接的」に有機ジイソシアネートとシランカップリング剤が反応していることになる。

【0016】前記(ロ)の有機ポリイソシアネートは、当初は分子骨格内にシランカップリング剤構造を有していないが、水分散・反応後は分子骨格内にシランカップリング剤構造を有することになる。

【0017】本発明に用いられる有機ポリイソシアネー

トイソシアネート、シランカップリング剤成分、水から得られるもので、実質的に遊離のイソシアネート基を有さない一液熱硬化性水性樹脂エマルジョンを含有すること、を特徴とする。なお「一液熱硬化性」とは、硬化剤や架橋剤を用いることなくそれ単独で加熱することで硬化することである。また「硬化」とは、被膜にした場合に少なくとも耐溶剤性を有する被膜になるということである。

【0013】本発明に用いられる有機ポリイソシアネートは水分散前の段階で、(イ)分子骨格内にシランカップリング剤構造を有するもの、(ロ)分子骨格内にシランカップリング剤構造を有さないもの、に分類される。

【0014】前記(イ)の有機ポリイソシアネートは、(イ-1)有機ジイソシアネートとイソシアネート反応性基を有するシランカップリング剤を直接的に反応させて得られるもの、(イ-2)有機ジイソシアネートとイソシアネート基を有するシランカップリング剤を直接的又は間接的に反応させて得られるものがある。ここで「直接的」とは、仲立ちとなる化合物を介することなくという意味であり、「間接的」仲立ちとなる化合物を介してという意味である。具体的には下記式に示すようなことである。

【化1】

トのイソシアネート含量は、1～30質量%が好ましく、特に1～25質量%が好ましい。また、25℃における粘度は、5,000mPa・s以下が好ましく、特に4,500mPa・s以下が好ましい。また、平均官能基数は2～5が好ましく、2～4が特に好ましい。

【0018】前記有機ポリイソシアネートは、イソシアネート化合物、イソシアネート化合物に水、ポリカルボン酸、ポリオール、ポリアミン、アミノアルコール等の活性水素基含有化合物を反応させてウレア化、ウレタン化、アミド化等させて得られるイソシアネート基含有変性体、又はこれらの反応と同時、反応前、反応後のいずれかにイソシアネート基を二量化(ウレトジオン結合、カルボジイミド結合の生成)、三量化(イソシアヌレー

ト結合の生成)、高重合化(ウレトニイミン結合等の生成)等させて得られるイソシアネート基含有変性体等が挙げられ、具体的には、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、キシレン-1, 4-ジイソシアネート、キシレン-1, 3-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、2-ニトロジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルプロパン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ナフチレン-1, 4-ジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、ポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネート、クルードトリレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加キシレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート、前記イソシアネートのビウレット変性体、ウレトジオン変性体、カルボジイミド変性体、イソシアヌレート変性体、ウレトニイミン変性体、これらの混合変性体等の変性ポリイソシアネートが挙げられる。

【0019】また、上記ポリイソシアネートと活性水素基含有化合物を反応させたイソシアネート基末端プレポリマー、このプレポリマーを更にビウレット変性、ウレトジオン変性、カルボジイミド変性、イソシアヌレート変性、ウレトニイミン変性、これらの混合変性させて得られるポリイソシアネートも好適に使用することができる。

【0020】活性水素基含有化合物としては、具体的には水、(数平均)分子量62から500未満の低分子ポリオール、低分子ポリアミン、低分子アミノアルコール、数平均分子量500~10,000の高分子ポリオール等が挙げられる。これらの活性水素基含有化合物はいずれも単独であるいは2種以上混合して使用することができる。

【0021】低分子ポリオールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2-メチル-1, 5-ペンタン

ジオール、ネオペンチルグリコール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、デカメチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-n-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2-n-ヘキサデカン-1, 2-エチレングリコール、2-n-エイコサン-1, 2-エチレングリコール、2-n-オクタコサン-1, 2-エチレングリコール、シクロヘキササン-1, 4-ジオール、シクロヘキササン-1, 4-ジメタノール、3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロピル-3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロピオネート、ダイマー酸ジオール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキシサイド又はプロピレンオキシサイド付加物、水素添加ビスフェノールAのエチレンオキシサイド又はプロピレンオキシサイド付加物、トリメチロールプロパン、グリセリン、ヘキサントリオール、クオドロール、ペンタエリスリトール、ソルビトール等のイオン性基を有さない低分子ポリオール類、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸等の-COOH含有低分子ポリオール類、-COOH含有低分子ポリオール類とアンモニア、有機アミン、アルカリ金属、アルカリ土類金属等との塩、2-スルホ-1, 3-プロパンジオール、2-スルホ-1, 4-ブタンジオール等のスルホン酸基含有低分子ポリオール類、スルホン酸基含有低分子ポリオール類とアンモニア、有機アミン、アルカリ金属、アルカリ土類金属等との塩等が挙げられる。

【0022】低分子ポリアミンとしては、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、メンセンジアミン、4, 4'-ジフェニルメタンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、メタキシレンジアミン、ピペラジン等が挙げられる。

【0023】低分子アミノアルコールとしては、モノエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン等のモノアルカノールアミン、ジアルカノールアミンが挙げられる。

【0024】高分子ポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリアミドエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリオレフィンポリオール、動植物系ポリオール等が挙げられる。

【0025】ポリエステルポリオールとしては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、酒石酸、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、ヒメリン酸、スベリン酸、クルタコン酸、アゼライン酸、セバシン酸、コハク酸、アジピン酸、1, 4-シクロヘキシルジカルボン酸、 $\alpha$ -ハイドロムコン酸、 $\beta$ -ハイドロムコン酸、 $\alpha$ -ブチル- $\alpha$ -エチルグルタル酸、 $\alpha$ ,

$\beta$ -ジエチルサクシン酸、マレイン酸、フマル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等のカチオン性基を有さないポリカルボン酸類、5-スルホーイソフタル酸等のスルホン酸基含有ポリカルボン酸類やこのスルホン酸基含有ポリカルボン酸とアンモニア、有機アミン、アルカリ金属、アルカリ土類金属等との塩類、これらの酸無水物、酸ハライド、ジアルキルエステル等の1種類以上と、前述の低分子ポリオールとの反応によって得られるもの等が挙げられる。更に、前述の低分子ポリオールを開始剤として、 $\epsilon$ -カプロラクトン、アルキル置換 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、アルキル置換 $\delta$ -バレロラクトン等の環状エステル（いわゆるラクトン）モノマーを開環重合させて得られるラクトン系ポリエステルポリオール等が挙げられる。また更に、低分子ポリオールの一部に替えてヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、モノエタノールアミン等の低分子ポリアミンや低分子アミノアルコールを用いて得られるポリアミドエステルポリオールが挙げられる。

【0026】ポリカーボネートポリオールとしては、前述の低分子ポリオールの1種類以上と、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネートとの脱アルコール反応や脱フェノール反応から得られるものが挙げられる。

【0027】ポリエーテルポリオールとしては、前述の低分子ポリオール、低分子ポリアミンや低分子アミノアルコールを開始剤として、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイド、テトラヒドロフラン等の環状エーテルの単品又は混合物を開環重合させて得られるもの等が挙げられる。

【0028】ポリエーテルエステルポリオールとしては、前述のポリエーテルポリオールと前述のジカルボン酸等から得られるコポリオール等が挙げられる。また、前述のポリエステルやポリカーボネートと、アルキレンオキサイドや環状エーテルとの反応で得られるものが挙げられる。

【0029】ポリオレフィンポリオールとしては、水酸基を2個以上有するポリブタジエン、水素添加ポリブタジエン、ポリイソブレン、水素添加ポリイソブレン、これらの塩素化物等が挙げられる。

【0030】動植物系ポリオールとしては、ヒマシ油系ポリオール、絹フィブロイン等が挙げられる。

【0031】また、数平均分子量が500以上で、かつ、1分子中に活性水素基を平均1個以上有するものであれば、ダイマー酸系ポリオール、水素添加ダイマー酸系ポリオールの他に、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ロジン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、クマロン樹脂、ポリビニルアルコール等の活性水素基含有樹脂も使用できる。

【0032】イソシアネート反応性基を有するシランカ

ップリング剤としては、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のエポキシシラン化合物や、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$ -アミノエチル- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノシラン化合物や、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプトシラン化合物等が挙げられる。

【0033】なお、エチレン性不飽和結合及び活性水素基含有化合物を用いると、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニルシラン化合物を用いることができる。

【0034】イソシアネート基と活性水素基との反応における温度は、0~100℃が好ましく、更には20~80℃が好ましい。また、このときのイソシアネート基と活性水素基のモル比は、イソシアネート基/活性水素基=1.1/1~2/1が好ましい。

【0035】イソシアネート基と活性水素基との反応における温度は、0~100℃が好ましく、更には20~80℃が好ましい。また、このときのイソシアネート基と活性水素基のモル比は、イソシアネート基/活性水素基=1.1/1~100/1が好ましい。反応を早く進めるため、触媒として、ポリウレタンやポリウレアの製造において常用されるジブチル錫ジラウレート等の金属触媒やトリエチルアミン等の三級アミン触媒を用いてもよい。

【0036】更に、その後反応を進めてアロファネート化やビウレット化させてもよい。このときの反応温度は80~150℃が好ましい。このときの触媒としては、カルボン酸の金属塩が挙げられる。

【0037】有機ジイソシアネート又はイソシアネート基末端プレポリマーのカルボジイミド化（ウレトンイミン化）変性は、公知のカルボジイミド化触媒の存在下で反応温度を100~200℃にして行う。また、これらのウレトジオン化変性、イソシアヌレート化変性は、公知のウレトジオン化触媒、イソシアヌレート化触媒の存在下、反応温度を0~100℃にして行う。このとき公知の助触媒を用いてもよい。

【0038】このときの反応装置としては、上記の反応が達成できればいかなる装置でも良く、例えば、攪拌装置の付いた反応釜やニーダー、一軸又は多軸押し出し反応機等の混合混練装置が挙げられる。

【0039】本発明において、好ましい有機ポリイソシアネートは、被膜の密着性や耐久性の点から、イソシアヌレート・ウレタン変性ポリイソシアネートが好ましい。自己乳化性を有さないポリイソシアネートは、水への分散・イソシアネート基と水との反応の際に界面活性剤を使用することで、一液熱硬化性水性樹脂エマルジョンを製造できるので使用可能である。この場合の界面活性剤の量は非自己乳化性ポリイソシアネートに対して1

〜20質量%となる量が好ましい。なお「自己乳化性」とは、界面活性剤や乳化剤を用いることなく自己単独で水に分散する性質を有するというものである。

【0040】本発明では、有機ポリイソシアネートは、界面活性剤を必要としない自己乳化性ポリイソシアネートが好ましい。これは、被膜から界面活性剤がブリードして外観不良や被膜強度低下するおそれが考えられるからである。

【0041】更に、特に好ましい有機ポリイソシアネートは、被膜の密着性や耐久性の点から、イソシアヌレート・ウレタン変性ポリイソシアネートを親水性極性基及び活性水素基を有する化合物（親水性変性剤）で変性させて得られる自己乳化性ポリイソシアネートである。

【0042】上記親水性変性剤における親水性極性基は、カチオン性親水性極性基、アニオン性親水性極性基、ノニオン性親水性極性基のどれでもよいが、自己乳化性ポリイソシアネートそのものの貯蔵安定性等を考慮するとノニオン性親水性極性基が好ましい。特に好ましい変性剤は、炭素数1〜10のモノオールを開始剤として、アルキレンオキシドを開環付加させて得られ、オキシエチレン基を50質量%以上含有し、かつ、数平均分子量が200〜10,000である、ポリエーテルモノオールである。

【0043】上記自己乳化性ポリイソシアネートにおいて、ノニオン性変性剤の含有量は、0.1〜50質量%が好ましく、0.5〜40質量%が特に好ましい。これは、ノニオン性変性剤が多すぎる場合は、被膜の機械的強度や耐久性等が不十分となりやすい。また少なすぎる場合は、得られるポリイソシアネートが、自己乳化しにくくなりやすいためである。

【0044】また、自己乳化性ポリイソシアネートには、被膜の密着性等を考慮して、疎水性かつ1官能性の活性水素基含有化合物を反応させることができる。この活性水素基含有化合物としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*iso*-プロパノール、*n*-ブタノール、*iso*-ブタノール、*t*-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、アルキレングリコールモノアルキルエーテル等の低分子モノオール類、エチルアミン、ブチルアミン、アニリン等の低分子1級モノアミン類、ジエチルアミン、ジブチルアミン、メチルアニリン等の低分子2級モノアミン類、活性水素基含有ポリエステル、エチレンオキシドユニットが50モル%未満の活性水素基含有ポリエーテル、活性水素基含有ポリカーボネート、活性水素基含有ポリオレフィン、リシノール酸等のような炭素数6以上のヒドロキシ高級脂肪酸やそのエステル等が挙げられる。

【0045】本発明において、好ましい有機ポリイソシアネートは、被膜の耐候性、耐熱性、密着性等を考慮す

ると、ヘキサメチレンジイソシアネートと低分子ポリオールから得られるイソシアヌレート・ウレタン変性ポリイソシアネート（ウレタン化とイソシアヌレート化は同時でも逐次でもよい）に、炭素数1〜5のモノオールを開始剤として得られる、数平均分子量300〜2,000（特に好ましくは350〜800）のアルコキシポリエチレングリコールを反応させて得られる自己乳化性ポリイソシアネートである。

【0046】また、シランカップリング剤構造を導入するに際し、シランカップリング剤を分子骨格に導入した水性樹脂エマルジョンに有機ポリイソシアネートを分散させて、イソシアネート基と水を実質的に遊離イソシアネート基が存在しなくなるまで反応させて得られ、かつ実質的に遊離イソシアネート基を有さない液熱硬化性水性樹脂エマルジョンを用いてもよい。この場合も結果的には、得られる被膜内部において、有機ポリイソシアネートにシランカップリング剤が導入されることになる。

【0047】ここで、「シランカップリング剤構造を有する水性樹脂エマルジョン」とは、水性樹脂エマルジョンを製造する際、原料に前述のシランカップリング剤を用いて得られるもので、シランカップリング剤構造を有する水性アクリルエマルジョン、シランカップリング剤構造を有する水性ポリウレタンエマルジョン、シランカップリング剤構造を有する水性ポリエステルエマルジョン等が挙げられる。

【0048】シランカップリング剤は樹脂固形分の0.1〜10質量%が好ましく、特に0.5〜5質量%が好ましい。これは、シランカップリング剤が多すぎる場合は、被膜の機械的強度や耐久性等が不十分となりやすい。また少なすぎる場合は、被膜の密着性が不十分となりやすいためである。

【0049】本発明に用いられるブロック剤は、特に制限されず、公知のものから適宜1種以上を選択して使用することができる。該ブロック剤としては、例えば、フェノール系、アルコール系、活性メチレン系、メルカプタン系、酸アミド系、ラクタム系、酸イミド系、イミダゾール系、尿素系、オキシム系、アミン系化合物等が使用できる。

【0050】より具体的には例えば、上記ブロック剤として、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、ブチルフェノール等のフェノール系化合物；2-ヒドロキシビリジン、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコール、ベンジルアルコール、メタノール、エタノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、2-エチルヘキサノール等のアルコール系化合物；マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン等の活性メチレン系化合物；ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン等のメルカプタン系化合物；アセトア

ニリド、酢酸アミド等の酸アミド系化合物、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\delta$ -バレロラクタム、 $\gamma$ -ブチロラクタム等のラクタム系化合物；コハク酸イミド、マレイン酸イミド等の酸イミド系化合物、イミダゾール、2-メチルイミダゾール等のイミダゾール系化合物；尿素、チオ尿素、エチレン尿素等の尿素系化合物；ホルムアルドキシム、アセトアルドキシム、アセトンオキシム、メチルエチルケトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム等のオキシム系化合物；ジフェニルアニリン、アニリン、カルバゾール、エチレンジイミン、ポリエチレンジイミン等のアミン系化合物；ジメチルピラゾール、トリアゾール、N, N'-ジフェニルホルムアミジン等が挙げられる。

【0051】上記したブロック剤の中でも、汎用性、製造の簡易さ、作業性の点からは、メチルエチルケトオキシム、 $\epsilon$ -カプロラクタム、2-エチルヘキサノールが特に好ましい。

【0052】本発明では、有機ポリイソシアネートの遊離のイソシアネート基の一部をブロック剤で封鎖することが肝要である。遊離のイソシアネート基の全部を封鎖してしまうと、完全ブロックイソシアネートでは、水に分散させたときに水と反応する部位がないことになる。この分散液を一液コーティングに用いた場合、被膜物性が低下することになる。有機ポリイソシアネートとブロック剤との反応は、20～200℃の通常ブロック化反応条件に従って行うことができる。このときブロック剤の仕込量は、遊離のイソシアネート基に対して0.1～0.5倍モル量が好ましい。ブロック剤が少なすぎると、被膜としたときに溶出物が多くなりやすい。またブロック剤が多い場合は得られる部分ブロックイソシアネートの粘度が高くなり、水分散工程が困難になりやすい。また、被膜強度が低下する場合がある。このブロック化反応は、溶剤の存在の有無にかかわらず行うことができるが、必要に応じて、ウレタン工業で公知ないし常用の不活性溶剤、触媒等を使用することもできる。

【0053】このようにして得られた自己乳化性部分ブロックイソシアネートの粘度は、1,000～500,000mPa・sが好ましく、1,000～200,000mPa・sが特に好ましい。また、イソシアネート含量は5～20質量%が好ましく、8～18質量%が特に好ましい。

【0054】次に具体的なコーティング剤の製造工程について述べる。まず、攪拌機のついた反応器に、水及び有機ポリイソシアネートを仕込み、攪拌して乳化分散させる。反応器は密閉しないことが肝要である。密閉型の反応器を用いると、発生する炭酸ガスにより内圧が上昇し、反応器そのものが破損するおそれがあるからである。用いられる有機ポリイソシアネートが非自己乳化性の場合、界面活性剤を用いて水に乳化分散させる。分散の途中から、イソシアネート基と水との反応が徐々に

進行する。このとき、攪拌は停止しないことが重要である。攪拌を停止すると、粒子が凝集してしまうため、均一な分散液にはならないからである。分散液内の粒子の平均粒径は、攪拌速度、自己乳化性ポリイソシアネートを用いる場合は導入される親水性極性基の導入量や種類、非自己乳化性ポリイソシアネートを用いる場合は界面活性剤の導入量や種類等で制御できる。なお、攪拌速度は、毎分200回以上が好ましい。反応の終了は、イソシアネート基が残存しなくなったところである。このときの反応温度は0～100℃が好ましく、特に好ましくは10～80℃である。また、反応系における固形分は10～90質量%になるようにするのが好ましく、特に20～80質量%になるようにするのが好ましい。

【0055】このようにして得られた一液熱硬化性樹脂エマルジョンの平均粒径は10～1,000nmが好ましく、20～500nmが特に好ましい。平均粒径が小さすぎる場合は、エマルジョンを形成せず、粘度が大きくなる場合がある。平均粒径が大きすぎる場合は、経時で粒子が沈降する場合がある。なお、本発明における平均粒径とは、動的光散乱法にて測定した値をキュムラント法にて解析した値である。

【0056】本発明においては、前述のエマルジョンと他樹脂系のエマルジョンをブレンドして使用できる。例えば、ポリウレタンエマルジョン、アクリルエマルジョン、ポリエステルエマルジョン、ポリオレフィンエマルジョン、酢酸ビニルエマルジョン、ポリ塩化ビニルエマルジョン、エチレン-酢酸ビニル系エマルジョン、塩化ビニリデン系エマルジョン、ラテックス等である。

【0057】また、得られたエマルジョンには、必要に応じて添加剤及び助剤を配合することができる。添加剤及び助剤としては、顔料、染料、粘度調節剤、レベリング剤、ゲル化防止剤、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐熱性向上剤、無機及び有機充填剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、補強材、触媒、撹拌剤、界面活性剤、乳化剤等が挙げられる。

【0058】このようにして得られた水性一液コーティング剤には、遊離のイソシアネート基が実質的に存在しないものである。実質的に遊離のイソシアネート基が存在する場合は、得られる被膜に「ふくれ」、「泡」、「剥離」等が発生し、外観が悪いものとなりやすい。また、貯蔵時にイソシアネート基と水との反応により炭酸ガスが発生するため、容器の内圧が上昇し、容器が破損しやすい。

【0059】次に具体的なコーティング手順について説明する。コーティング剤の基材への塗布温度は、タレや水の急激な蒸発を防ぐため、100℃未満好ましくは常温である。コーティング剤の塗布量は、固形分100質量%換算で、1～100g/m<sup>2</sup>、好ましくは2～80g/m<sup>2</sup>である。塗布方法としては、刷毛、バーコーター、ドクターブレード、リバースロール、グラビアロー



ル、スピンナーコート、エクストルーダ等公知の方法が用いられる。

【0060】本発明のコーティング方法における基材は、コーティング剤の塗布後に加熱することから、耐熱性があることが必要である。本発明のコーティング方法に最適な基材は金属系の基材である。

【0061】コーティング剤を塗布した後、100～300℃、好ましくは120～280℃で加熱硬化させる。また、加熱時間は30秒間～120分間であることが好ましく、特に5～60分間が好ましい。本発明は短時間で物性の優れた被膜を得ることが可能であるため、長すぎる加熱時間は、エネルギーの浪費であるばかりか、被膜に不必要な熱履歴を与えることになる。なお、加熱硬化させる前に、100℃未満好ましくは80℃以下で5～60分間、水を蒸発させておくのが好ましい。

【0062】本発明において水性一液コーティング剤の硬化機構は不明であるが、例えば、アミノ基とウレタン基間、アミノ基とウレア基間、ウレア基同士、ウレタン基同士、ウレタン基とウレア基間の交換反応により硬化していると考えられる。また、ブロック剤が解離して発生したイソシアネート基も硬化反応に関与していると考えられ、例えば、ウレタン化反応、ウレア化反応、アロファネート化反応、ビウレット化反応、ウレトジオン化反応、イソシアヌレート化反応等が起こると考えられる。

【0063】本発明のコーティング方法においては、実質的にイソシアネート基を有しない一液熱硬化性樹脂エマルジョンを含有する水性一液コーティング剤を単独で使用するので、二液タイプの水性コーティング剤に比較して、作業性が良好であるという利点を有する。

#### 【0064】

【実施例】以下に実施例をもって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、以下の実施例において、特に断らない限り、「%」は質量%を意味する。

【0065】〔自己乳化性部分ブロックイソシアネートの製造〕

#### 製造例1

攪拌機、温度計、窒素シール管、冷却器のついた容量：2,000mlの反応器内を窒素置換した後、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)を1,200.0g、1,3-ブタンジオール(1,3-BD)を9.6gを仕込み、攪拌しながら80℃で2時間ウレタン化反応させた。反応液のイソシアネート含量を測定したところ、48.8%であった。次に、触媒としてカプリン酸カリウム0.24g、助触媒としてフェノール1.2gを加え、60℃で4.5時間イソシアヌレート化反応を行った。この反応液に停止剤としてリン酸を0.17g加え、60℃で1時間攪拌後、遊離HDIを薄膜蒸留(条件：120℃、1.3Pa)により除去して、ポリ

イソシアネート前駆体A-1を得た。A-1は、イソシアヌレート・ウレタン変性ポリイソシアネートA-1であり、淡黄色透明液体で、イソシアネート含量：21.1%、25℃の粘度：2,200mPa・s、遊離HDI含有量：0.4%、平均官能基数：3.7であり、FT-IR及び<sup>13</sup>C-NMRからイソシアネート基、イソシアヌレート基及びウレタン基の存在が確認された。攪拌機、温度計、窒素シール管、冷却器のついた容量：

1,000mlの反応器内を窒素置換した後、A-1を500.0g、数平均分子量400のメトキシポリエチレングリコール(MPEG-400、商品名：メトキシPEG#400、東邦千葉化学製)を80.0g仕込み、75℃で3時間反応させて、イソシアネート含量：16.9%、25℃の粘度：2,410mPa・s、遊離HDI含有量：0.2%、平均官能基数：3.5の淡黄色透明液体の自己乳化性ポリイソシアネートNCO-Aを得た。前記反応器と同様な別の反応器内を窒素置換した後、NCO-Aを441.0g、メチルエチルケトンオキシム(MEKO)を54.0g仕込み、80℃で3時間反応させて、ブロック化率：35モル%、ブロック化後のイソシアネート含量：9.8%、25℃の粘度：15,700mPa・sの自己乳化性部分ブロックイソシアネートHB-1を得た。なお、「ブロック化後のイソシアネート含量」とは、ブロックされているイソシアネート基、すなわち潜在的なイソシアネート基を含まない値であり、以後の製造例においても同様である。

#### 【0066】製造例2

製造例1と同様な容量：1,000mlの反応器に、HDIを600.0g、2-n-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール(DMH)を23.8g、MPEG-400を24.0g、リシノレイン酸メチルを8.0g加え、反応器内を窒素置換して、攪拌しながら75℃で3時間ウレタン化反応させた。この反応液のイソシアネート含量を測定したところ、43.2%であった。次に、触媒としてプロピオン酸カリウム0.12g、フェノール0.6g用いて60℃で4.5時間イソシアヌレート化反応を行った。この反応液に停止剤としてリン酸を0.084g加え、反応温度で1時間攪拌後、遊離HDIを薄膜蒸留(条件：120℃、1.3Pa)により除去して、ポリイソシアネート前駆体B-1を得た。B-1は、イソシアヌレート・ウレタン変性ポリイソシアネートであり、イソシアネート含量：20.9%、25℃の粘度650mPa・s、遊離HDI含有量：0.4%、平均官能基数：2.9の淡黄色透明液体であり、FT-IR及び<sup>13</sup>C-NMR測定したところ、イソシアネート基、イソシアヌレート基及びウレタン基の存在が確認された。前記反応器と同様な別の反応器内を窒素置換した後、B-1を495.0g、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(商品名：A-189、日本ユニカー製)を5.0g仕込み、75℃で3時



間反応させて、イソシアネート含量：20.5%、25℃の粘度：660mPa・s、遊離HDI含有量：0.2%、平均官能基数：2.9の淡黄色透明液体の自己乳化性ポリイソシアネートNCO-Bを得た。前記反応器と同様な別の反応器内を窒素置換した後、NCO-Bを419.8g、MEKOを80.2g仕込み、80℃で3時間反応させて、ブロック化率：45モル%、ブロック化後のイソシアネート含量：9.5%、25℃の粘度：63,600mPa・sの自己乳化性部分ブロックイソシアネートHB-2を得た。

#### 【0067】製造例3

製造例2と同様な反応器内を窒素置換した後、A-1を500.0g、界面活性剤としてポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルリン酸エステル（商品名：ニューコール565-PS、日本乳化剤製の酸性リン酸エステル）のトリエチルアミン中和塩を80.0g仕込み、75℃で1時間混合させて、イソシアネート含量：14.3%、25℃の粘度2,820mPa・s、遊離HDI含有量：0.1%、平均官能基数：3.5の淡黄色透明の自己乳化性ポリイソシアネートNCO-Cを得た。前記反応器と同様な別の反応器内を窒素置換した後、NCO-Cを434.9g、MEKOを45.1g仕込み、80℃で3時間反応させて、ブロック化率：35モル%、ブロック化後のイソシアネート含量：8.4%、25℃の粘度：12,200mPa・sの自己乳化性部分ブロックイソシアネートHB-3を得た。

#### 【0068】製造例4

製造例2と同様な反応器内を窒素置換した後、HDIを600.0g、DMHを4.6gを仕込み、攪拌しながら70℃で3時間反応させた。このときの反応液のイソシアネート含量を測定したところ、49.1%であった。次に $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン（商品名：A-187、日本ユニカー製）を4.0g仕込み、更に触媒としてヨウ化テトラメチルアンモニウム1.0gを加え、150℃で3時間オキサゾリドン化反応を行い、60℃に冷却して8時間イソシアヌレート化反応を行った。この反応液にパラトルエンスルホン酸メチルを0.66g加え、反応を停止させた後、遊離HDIを薄膜蒸留（条件：120℃、1.3Pa）により除去して、ポリイソシアネート前駆体D-1を得た。D-1は、イソシアヌレート・オキサゾリドン・ウレタン変性ポリイソシアネートであり、イソシアネート含量：22.3%、25℃の粘度：100.0mPa・s、遊離HDI含有量：0.4%、平均官能基数：2.3の淡黄色透明液体であり、FT-IR及び $^{13}\text{C}$ -NMR測定したところ、イソシアネート基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基、及びウレタン基の存在が確認された。前記反応器と同様な別の反応器内を窒素置換した後、D-1を350.0g、イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート変性ポリイソシアネート（商品名：ヴェ

スタナット T-1890、NCO含量17.0%、ヒュルス製）を150.0g、MPEG-400を80.0g仕込み、75℃で3時間反応させて、イソシアネート含量：16.4%、25℃の粘度：810mPa・s、遊離HDI含有量：0.2%、平均官能基数：2.4の淡黄色透明液体の自己乳化性ポリイソシアネートNCO-Dを得た。前記反応器と同様な別の反応器内を窒素置換した後、NCO-Dを446.9g、MEKOを53.1g仕込み、80℃で3時間反応させて、ブロック化率：35モル%、ブロック化後のイソシアネート含量：9.5%、25℃の粘度：9,910mPa・sの自己乳化性部分ブロックイソシアネートHB-4を得た。

#### 【0069】製造例5

製造例2と同様な反応器内を窒素置換した後、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン（商品名：A-1310、日本ユニカー製）とグリセリンの反応物（A-1310/グリセリン=1/3、質量比）を8.0g、HDIを600.0g仕込み、攪拌しながら80℃で2時間ウレタン化反応させた。反応液のイソシアネート含量を測定したところ、48.0%であった。次に、触媒としてカプリン酸カリウム0.12g、助触媒としてフェノール0.6gを加え、60℃で4.5時間イソシアヌレート化反応を行った。この反応液に停止剤としてリン酸を0.084g加え、60℃で1時間攪拌後、遊離HDIを薄膜蒸留（条件：120℃、1.3Pa）により除去して、ポリイソシアネート前駆体E-1を得た。E-1は、イソシアヌレート・ウレタン変性ポリイソシアネートであり、淡黄色透明液体で、イソシアネート含量：21.3%、25℃の粘度：2,400mPa・s、遊離HDI含有量：0.3%、平均官能基数：3.9であり、FT-IR及び $^{13}\text{C}$ -NMRからイソシアネート基、イソシアヌレート基及びウレタン基の存在が確認された。前記反応器と同様な別の反応器内を窒素置換した後、E-1を500.0g、MPEG-400を80.0g仕込み、75℃で3時間反応させて、イソシアネート含量：16.9%、25℃の粘度：2,800mPa・s、遊離HDI含有量：0.1%、平均官能基数：3.6の淡黄色透明液体の自己乳化性ポリイソシアネートNCO-Eを得た。前記反応器と同様な別の反応器内を窒素置換した後、NCO-Eを445.4g、MEKOを54.6g仕込み、80℃で3時間反応させて、ブロック化率：35モル%、ブロック化後のイソシアネート含量：9.8%、25℃の粘度：13,100mPa・sの自己乳化性部分ブロックイソシアネートHB-5を得た。

#### 【0070】製造例6

攪拌機、温度計、窒素シール管、冷却器のついた容量：2,000mlの反応器内を窒素置換した後、HDIを1200.0g、1,3-BDを9.6g、A-131

0を4.0gを仕込み、攪拌しながら80℃で2時間ウレタン化反応させた。反応液のイソシアネート含量を測定したところ、48.9%であった。次に、触媒としてカプリン酸カリウム0.24g、助触媒としてフェノール1.2gを加え、60℃で4.5時間イソシアヌレート化反応を行った。この反応液に停止剤としてリン酸を0.17g加え、60℃で1時間攪拌後、遊離HDIを薄膜蒸留(条件:120℃、1.3Pa)により除去して、ポリイソシアネート前駆体F-1を得た。F-1は、イソシアヌレート・ウレタン変性ポリイソシアネートであり、淡黄色透明液体で、イソシアネート含量:21.1%、25℃の粘度:2,000mPa・s、遊離HDI含有量:0.3%、平均官能基数:3.6であり、FT-IR及び<sup>13</sup>C-NMRからイソシアネート基、イソシアヌレート基及びウレタン基の存在が確認された。攪拌機、温度計、窒素シール管、冷却器のついた容量:1,000mlの反応器内を窒素置換した後、F-1を500.0g、MPEG-400を80.0g仕込み、75℃で3時間反応させて、イソシアネート含量:17.0%、25℃の粘度:2,150mPa・s、遊離HDI含有量:0.2%、平均官能基数:3.4の淡黄色透明液体の自己乳化性ポリイソシアネートNCO-Fを得た。前記反応器と同様な別の反応器内を窒素置換した後、NCO-Fを459.5g、MEKOを40.5g仕込み、80℃で3時間反応させて、ブロック化率:25モル%、ブロック化後のイソシアネート含量:11.7%、25℃の粘度:11,800mPa・sの自己乳化性部分ブロックイソシアネートHB-6を得た。

【0071】〔自己乳化性ブロックイソシアネートの製造〕

#### 製造例7

攪拌機、温度計、窒素シール管、冷却器のついた容量:1,000ml反応器内を窒素置換した後、F-1を500.0g、MPEG-400を100.0g仕込み、75℃で3時間反応させて、イソシアネート含量:15.9%、25℃の粘度:2,370mPa・s、遊離HDI含有量:0.2%、平均官能基数:3.3の淡黄色透明液体の自己乳化性ポリイソシアネートNCO-Gを得た。前記反応器と同様な別の反応器内を窒素置換した後、NCO-Gを376.0g、MEKOを124.0g仕込み、80℃で3時間反応させて、ブロック化率:100モル%、25℃の粘度:98,600mPa・s、淡黄色透明液体の自己乳化性ブロックイソシアネートPB-1を得た。

【0072】〔一液熱硬化性水性樹脂エマルジョンの製造、貯蔵安定性〕

#### 実施例1

製造例1と同様な反応器に、部分ブロックイソシアネートHB-1を297.0g、 $\gamma$ -アミノプロピトリエ

トキシシラン(商品名:A-1100、日本ユニカー製)を3.0g、イオン交換水を700.0g仕込み、2,000rpmで30秒間急速攪拌して、部分ブロックイソシアネートの水分散液とした。その後、攪拌速度を落として、常温でFT-IRのイソシアネート基の吸収ピークが確認されなくなるまで反応させて、一液熱硬化性水性樹脂エマルジョンEM-1を得た。EM-1の平均粒径は140nmであった。EM-1を密閉容器に入れて冷暗所で3ヶ月保管しておいたところ、外観の変化は認められなかった。

#### 【0073】実施例2

製造例1と同様な反応器に、部分ブロックイソシアネートHB-2を200.0g、イオン交換水を800.0g仕込み、2,000rpmで30秒間急速攪拌して、部分ブロックイソシアネートの水分散液とした。その後、攪拌速度を落として、常温でFT-IRのイソシアネート基の吸収ピークが確認されなくなるまで反応させて、一液熱硬化性水性樹脂エマルジョンEM-2を得た。EM-2の平均粒径は130nmであった。EM-2を密閉容器に入れて冷暗所で3ヶ月保管しておいたところ、外観の変化は認められなかった。

#### 【0074】実施例3

攪拌機、温度計、ガス解放弁、冷却器のついた容量:2,000mlの反応器に、部分ブロックイソシアネートHB-3を96.0g、A-1310を4.0g、イオン交換水を900.0g仕込み、2,000rpmで30秒間急速攪拌して、部分ブロックイソシアネートの水分散液とした。その後、攪拌速度を落として、常温でFT-IRのイソシアネート基の吸収ピークが確認されなくなるまで反応させて、一液熱硬化性水性樹脂エマルジョンEM-3を得た。EM-3の平均粒径は110nmであった。EM-3を密閉容器に入れて冷暗所で3ヶ月保管しておいたところ、外観の変化は認められなかった。

#### 【0075】実施例4

製造例1と同様な反応器に、部分ブロックイソシアネートHB-4を200.0g、イオン交換水を800.0g仕込み、2,000rpmで30秒間急速攪拌して、部分ブロックイソシアネートの水分散液とした。その後、攪拌速度を落として、常温でFT-IRのイソシアネート基の吸収ピークが確認されなくなるまで反応させて、一液熱硬化性水性樹脂エマルジョンEM-4を得た。EM-4の平均粒径は190nmであった。EM-4を密閉容器に入れて冷暗所で3ヶ月保管しておいたところ、外観の変化は認められなかった。

#### 【0076】実施例5

製造例1と同様な反応器に、部分ブロックイソシアネートHB-5を200.0g、イオン交換水を800.0g仕込み、2,000rpmで30秒間急速攪拌して、部分ブロックイソシアネートの水分散液とした。その

後、攪拌速度を落として、常温でFT-IRのイソシアネート基の吸収ピークが確認されなくなるまで反応させて、一液熱硬化性水性樹脂エマルジョンEM-5を得た。EM-5の平均粒径は160nmであった。EM-5を密閉容器に入れて冷暗所で3ヶ月保管しておいたところ、外観の変化は認められなかった。

#### 【0077】実施例6

製造例1と同様な反応器に、部分ブロックイソシアネートHB-6を300.0g、イオン交換水を700.0g仕込み、2,000rpmで30秒間急速攪拌して、部分ブロックイソシアネートの水分散液とした。その後、攪拌速度を落として、常温でFT-IRのイソシアネート基の吸収ピークが確認されなくなるまで反応させて、一液熱硬化性水性樹脂エマルジョンEM-6を得た。EM-6の平均粒径は130nmであった。EM-6を密閉容器に入れて冷暗所で3ヶ月保管しておいたところ、外観の変化は認められなかった。

#### 【0078】実施例7

製造例1と同様な反応器に、シランカップリング剤構造を有さない水性アクリルエマルジョンAE-1（固形分：50%、25℃の粘度：300mPa・s、商品名：WA-1015ND、亜細亜工業製）を800.0g、EM-4を500.0g（NCO-D/水=2/8）仕込み、常温で1時間混合して、一液熱硬化性水性樹脂エマルジョンEM-7を得た。EM-7の平均粒径は220nmであった。EM-7を密閉容器に入れて冷暗所で3ヶ月保管しておいたところ、外観の変化は認められなかった。

#### 【0079】実施例8

製造例1と同様な反応器に、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを3.0g、エチレンオキサイド40molと反応させたp-ノニルフェノールを20.0g、過硫酸カリウムを1.0g、イオン交換水542.0gを仕込み窒素置換した後70℃で攪拌した。同反応器にあらかじめ調整したアクリル酸ブチル225.0g、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル194.0g、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン（商品名：KBE503、信越化学工業製）10.0g、アクリル酸5.0gの混合液を4時間かけて滴下した。滴下終了後更に1.5時間70℃に保持して乳化重合させた後冷却して水性アクリルエマルジョンAE-2を得た。次に製造例1と同様な反応器に、部分ブロックイソシアネートHB-1を225.0g、イオン交換水を275.0g、水性アクリルエマルジョンAE-2を500.0g仕込み、2,000rpmで30秒間急速攪拌して、ポリイソシアネートの水分散液とした。その後、攪拌速度を落

として、常温でFT-IRのイソシアネート基の吸収ピークが確認されなくなるまで反応させて、一液熱硬化性水性樹脂エマルジョンEM-8を得た。EM-8の平均粒径は140nmであった。EM-8を密閉容器に入れて冷暗所で3ヶ月保管しておいたところ、外観の変化は認められなかった。

#### 【0080】比較例1

製造例1と同様な反応器に、自己乳化性ポリイソシアネートNCO-Aを300.0g、イオン交換水を700.0g仕込み、2,000rpmで30秒間急速攪拌して、ポリイソシアネートの水分散液とした。その後、攪拌速度を落として、常温でFT-IRのイソシアネート基の吸収ピークが確認されなくなるまで反応させて、一液熱硬化性水性樹脂エマルジョンEM-9を得た。EM-9の平均粒径は150nmであった。EM-9を密閉容器に入れて冷暗所で3ヶ月保管しておいたところ、外観の変化は認められなかった。

#### 【0081】比較例2

製造例1と同様な反応器に、自己乳化性ポリイソシアネートNCO-Bを300.0g、イオン交換水を700.0g仕込み、2,000rpmで30秒間急速攪拌して、ポリイソシアネートの水分散液とした。その後、攪拌速度を落として、常温でFT-IRのイソシアネート基の吸収ピークが確認されなくなるまで反応させて、一液熱硬化性水性樹脂エマルジョンEM-10を得た。EM-10の平均粒径は160nmであった。EM-10を密閉容器に入れて冷暗所で3ヶ月保管しておいたところ、外観の変化は認められなかった。

#### 【0082】比較例3

製造例1と同様な反応器に、自己乳化性ブロックイソシアネートPB-1を300.0g、イオン交換水を700.0g仕込み、2,000rpmで30秒間急速攪拌して、ポリイソシアネートの水分散液として、一液熱硬化性水性樹脂エマルジョンEM-10を得た。EM-11の平均粒径は130nmであった。EM-11を密閉容器に入れて冷暗所で3ヶ月保管しておいたところ、外観の変化は認められなかった。

#### 【0083】比較例4

実施例7で用いた水性アクリルエマルジョンAE-2そのものをEM-10とした。EM-11の平均粒径は140nmであった。EM-11を密閉容器に入れて冷暗所で3ヶ月保管しておいたところ、外観の変化は認められなかった。

#### 【0084】

#### 【表1】

	製 造 例				
	1	2	4	5	6
有機ジイソシアネート (g) HDI	1200.0	600.0	600.0	600.0	1200.0
ポリオール (g) 1, 3-3D DMH グリセリン	9.6	23.8	4.6	6.0	9.6
シランカップリング剤 (g) A-18 / A-1310			4.0	2.0	4.0
水酸基含有界面活性剤 (g) MPEG-400		24.0			
その他水酸基含有化合物 (g) リシノレイン酸メチル		8.0			
イソシアヌレート化触媒 (g) カブリン酸カリウム プロピオン酸カリウム	0.24	0.12		0.12	0.24
助触媒 (g) フェノール	1.2	0.6		0.6	1.2
オキサゾリドン・ イソシアヌレート化触媒 コウ化テトラメチルアンモニウム			1.0		
停止剤 (g) リン酸 パラトルエンスルホン酸メチル	0.17	0.084	0.66	0.084	0.17
ポリイソシアネート前駆体名称	A-1	B-1	D-1	E-1	F-1
外観	淡黄色 透明液体	淡黄色 透明液体	淡黄色 透明液体	淡黄色 透明液体	淡黄色 透明液体
イソシアネート含量 (%)	21.1	20.9	22.3	21.3	21.1
25℃の粘度 (mPa·s)	2,200	650	100	2,400	2,000
遊離HDI含有量 (%)	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3
平均官能基数	3.7	2.9	2.3	3.9	3.6

【0085】

【表2】

	製 造 例						
	1	2	3	4	5	6	7
ポリイソシアネート前駆体 (g) (カップリング剤なし) A-1 B-1 T-1890 (カップリング剤あり) D-1 E-1 F-1	500.0	495.0	500.0	150.0 350.0	500.0	500.0	500.0
水酸基含有界面活性剤 (g) MPEG-400 ニューコール565-PS塩	80.0		80.0	80.0	80.0	80.0	100.0
シランカップリング剤 (g) A-189		5.0					
自己乳化性 ポリイソシアネート名称	NCO-A	NCO-B	NCO-C	NCO-D	NCO-E	NCO-F	NCO-G
外観	淡黄色 透明液体	淡黄色 透明液体	淡黄色 透明液体	淡黄色 透明液体	淡黄色 透明液体	淡黄色 透明液体	淡黄色 透明液体
イソシアネート含量 (%)	16.9	20.5	14.3	16.4	16.9	17.0	15.9
25℃の粘度 (mPa·s)	2,410	660	2,820	810	2,800	2,150	2,310
遊離HDI含有量 (%)	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2
平均官能基数	3.5	2.9	3.5	2.4	3.6	3.4	3.3

【0086】

【表3】

	製 造 例						
	1	2	3	4	5	6	7
自己乳化性ポリイソシアネート (g) (カップリング剤なし) NCO-A NCO-C (カップリング剤あり) NCO-H NCO-U NCO-F NCO-F NCO-G	441.0	419.8	434.9	446.9	445.4	459.5	376.0
ブロック剤 (g) MEKO	54.0	80.2	45.1	53.1	54.6	40.5	124.0
ブロック化率 (モル%)	35	45	35	35	35	25	100
ブロックイソシアネート名称	HB-1	HB-2	HB-3	HB-4	HB-5	HB-6	PB-1
ブロック化後のイソシアネート含量 (%)	9.8	9.5	8.4	9.5	9.8	11.7	—
25℃の粘度 (mPa・s)	15,700	63,600	12,200	9,910	13,100	11,800	98,600

【0087】

【表4】

	実 施 例						比 較 例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
部分ブロックイソシアネート (g) (カップリング剤なし) HB-1 HB-3 (カップリング剤あり) HB-2 HB-4 HB-5 HB-6	297.0	200.0	96.0	200.0	200.0	300.0			
自己乳化性ポリイソシアネート (g) (カップリング剤なし) NCO-A (カップリング剤あり) NCO-H							300.0		
完全ブロックイソシアネート (g) (カップリング剤あり) PB-1	297.0								300
シランカップリング剤 (g) A-1100 A-1810	3.0		4.0						
水 (g)	700.0	800.0	900.0	800.0	800.0	700.0	700.0	700.0	700.0
水性樹脂エマルジョン名称	EM-1	EM-2	EM-3	EM-4	EM-5	EM-6	EM-9	EM-10	EM-11
平均粒径 (nm)	140	130	110	190	160	130	150	160	130

【0088】

【0089】

【表5】

	実 施 例		比較例
	7	8	4
水性樹脂エマルジョン (g) (カップリング剤あり) EM-4	500.0		
部分ブロックイソシアネート (g) (カップリング剤なし) HB-1		225.0	
水性アクリルエマルジョン (カップリング剤なし) A-1-1 (カップリング剤あり) A-1-2	800.0	500.0	100.0
水 (g)		275.0	
水性樹脂エマルジョン名称	EM-7	EM-8	EM-12
平均粒径 (nm)	220	140	130

製造例1～9、表1～5において

HD I : ヘキサメチレンジイソシアネート

1, 3-BD : 1, 3-ブタンジオール

DMH : 2-n-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパン  
ジオール

A-189 : ギーメルカプトプロピルトリメトキシシラン

商品名 ; A-189  
日本ユニカー製  
A-187 : γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン  
商品名 ; A-187  
日本ユニカー製  
A-1310 : γ-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン  
商品名 ; A-1310  
日本ユニカー製  
MPEG-400 : メトキシポリエチレングリコール  
数平均分子量 = 400  
商品名 ; メトキシPEG#400  
東邦千葉化学製  
T-1890 : イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート  
変性ポリイソシアネート  
商品名 ; ヴェスタナット T-1890  
NCO含量 = 17.0%  
ヒュルス製  
ニューコール565-PS塩 : ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルリン  
酸エステル (商品名 : ニューコール565-PS  
日本乳化剤製の酸性リン酸エステル) のトリエチ  
ルアミン中和塩

【0090】実施例9～24、比較例5～8製造直後の  
EM-1～12及び冷暗所で3ヶ月保管したEM-1～  
8をそのまま水性一液コーティング剤として用いて評価  
した。コーティング剤をアルミニウム板に塗布し、加熱  
硬化により被膜を得た。硬化後、直ちに被膜の性能試験  
を行った。結果を表6 (製造直後、実施例)、表7 (製  
造直後、比較例)、及び表8 (3ヶ月経時、実施例)に  
示す。

【0091】〔塗布、硬化条件〕

〔性能試験〕

被膜外観 : 被膜表面を目視にて評価。

ラビング試験 : 被膜にキシレンをしみ込ませた脱脂綿を100回擦り付け、被膜  
外観の変化を観察。

耐屈曲性 : JIS K5400に準じて測定。  
心棒の直径は2mmのものを使用。

密着性 : JIS K5400、碁盤目テープ法に準じて測定

溶出試験 : 厚生省告示第20号 (昭和57年) 過マンガン酸カリウム消費量  
により評価

基材 : アルミニウム板 (50mm×25mm×0.  
5mm) コーティング剤塗布面に、メチルエチルケトン  
をしみ込ませた脱脂綿にて脱脂。

塗布量 : 50g/m<sup>2</sup>

塗布温度 : 20℃

硬化条件 :

被膜乾燥条件 : 70℃×20分間

硬化時間 : 30分

硬化温度 : 180℃

【0092】

【表6】

	実 施 例							
	9	10	11	12	13	14	15	16
水性樹脂エマルジョン	EM-1	EM-2	EM-3	EM-4	EM-5	EM-6	EM-7	EM-8
被膜外観	○	○	○	○	○	○	○	○
ラビング試験	○	○	○	○	○	○	○	○
耐屈曲性	○	○	○	○	○	○	○	○
密着性	○	○	○	○	○	○	○	○
溶出試験	○	○	○	○	○	○	○	○

【0093】

【表7】

	比較例			
	5	6	7	8
水性樹脂エマルジョン	EM-9	EM-10	EM-11	EM-12
被膜外観	○	○	○	○
ラビング試験	○	○	△	×
耐屈曲性	○	○	○	○
密着性	△	○	△	×
溶出試験	×	×	○	×

【0094】  
【表8】

	実施例							
	17	18	19	20	21	22	23	24
水性樹脂エマルジョン	EM-1	EM-2	EM-3	EM-4	EM-5	EM-6	EM-7	EM-8
被膜外観	○	○	○	○	○	○	○	○
ラビング試験	○	○	○	○	○	○	○	○
耐屈曲性	○	○	○	○	○	○	○	○
密着性	○	○	○	○	○	○	○	○
溶出試験	○	○	○	○	○	○	○	○

【0095】〔評価基準〕

外観

- ：被膜に割れや剥がれ等が認められない  
 ×：被膜に割れや剥がれ等が認められる

ラビング試験

- ：被膜に傷等がほとんど確認できない  
 △：被膜に傷等が多少確認できる  
 ×：被膜に傷等がかなり確認できる

耐屈曲性

- ：被膜に割れや剥がれ等が認められない  
 ×：被膜に割れや剥がれ等が認められる

密着性

- ：被膜残存率が80%以上  
 △：被膜残存率が50%以上80%未満  
 ×：被膜残存率が50%未満

溶出試験

- ：溶出物が5ppm未満  
 ×：溶出物が5ppm以上

【0096】表6～8より、自己乳化性イソシアネートを水に分散させて、イソシアネート基と水を実質的に遊離イソシアネート基が存在しなくなるまで反応させて得られ、かつ実質的に遊離イソシアネート基を有しない一

液熱硬化性樹脂エマルジョンからなる水性一液コーティング剤（EM-9、10）は、特に溶出試験の成績がよくなかった。これは、被膜形成段階において、オリゴマー成分が被膜にほとんど取り込まれなかったためと考えられる。完全ブロックイソシアネートを水に分散させて得られた水性一液コーティング剤（EM-11）は、水分散時の分子成長反応がないため、ラビング試験等が多少劣るものであった。アクリルエマルジョンのみからなる水性一液コーティング剤（EM-12）は、架橋反応をすることがないので、ラビング試験等が劣るものであった。

【0097】一方、自己乳化性部分ブロックイソシアネートを水に分散させて、イソシアネート基と水を実質的に遊離イソシアネート基が存在しなくなるまで反応させて得られ、かつ実質的に遊離イソシアネート基を有しない一液熱硬化性樹脂エマルジョンを有する水性一液コーティング剤は良好な被膜物性を示した。

【0098】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明によりはじめ、短時間で密着性が発現して良好な被膜が得られる水性一液コーティング剤、及び作業性に優れたコーティング方法を提供することが可能となった。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J038 DG271 DG281 DG301 JC30  
 KA09 MA08 MA10 NA12 NA23  
 NA26